हैलोएल्केन और हैलोएरीन

→ ऐलिफैटिक अथवा ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन परमाणु का हैलोजन परमाणु द्वारा प्रतिस्थापन होने से क्रमशः हैलोएल्केन तथा हैलोएरीन बनते हैं।

वर्गीकरण :-

1. हैलोजन परमाणु की संख्या के आधार पर :-

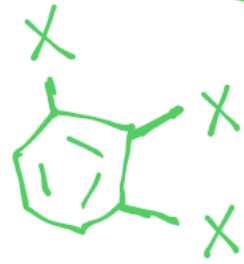
CH_3CH_2X → मोनो हैलो एल्केन

CH_2-X → डाइहैलोएल्केन
CH_2-X

→ मोनोहैलोएरीन

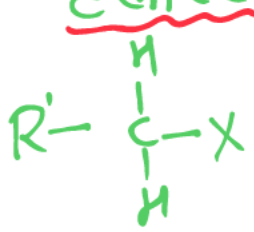
→ डाइहैलोएरीन

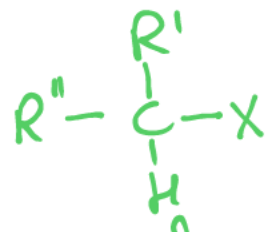
CH_2-X
$CH-X$ → ट्राई हैलो एल्केन
CH_2-X

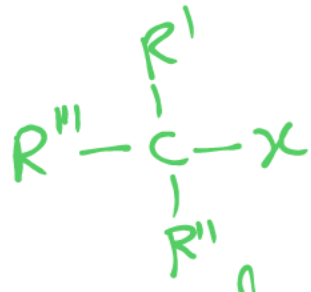

→ ट्राईहैलोएरीन

2. sp^3 C–X आबंध युक्त यौगिक :- (X = –Cl, –Br, –F, –I)

क) हैलोएल्केन (R–X)


प्राथमिक


द्वितीयक


तृतीयक

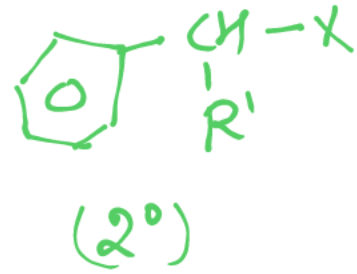
ख) ऐलिलिक हैलाइड

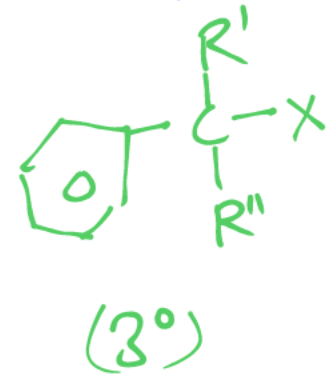
→ वे यौगिक जिनमे हैलोजन परमाणु कार्बन - कार्बन द्विक आबंध के समीपवर्ती sp^3 संकरित कार्बन परमाणु से आबंधित रहता है।

ग) बेन्जिलिक हैलाइड

→ इस प्रकार के यौगिकों मे हैलोजन परमाणु ऐरोमैटिक वलय से जुड़े sp^3 संकरित कार्बन परमाणु से आबंधित रहता है।

(1°)


(2°)


(3°)

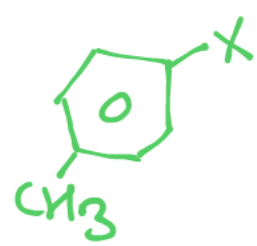
3. sp^2 C–X आबंधयुक्त यौगिक :-

(क) वाइनिलिक हैलाइड

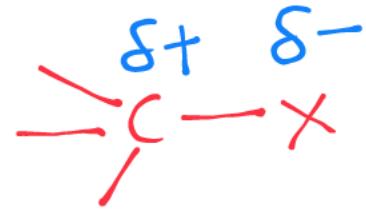
इस प्रकार के यौगिकों मे हैलोजन परमाणु कार्बन-कार्बन द्विक आबंध (C=C) के sp^2 संकरित कार्बन परमाणु से सीधे जुड़ा रहता है।

(ख) ऐरिल हैलाइड

इस प्रकार के यौगिको मे हैलोजन परमाणु एक ऐरोमैटिक वलय के sp^2 संकरित कार्बन परमाणु से सीधे जुड़ा रहता है।



C – X आबंध की प्रकृति :-



हैलोजन परमाणु कार्बन परमाणु से अधिक विद्युतऋणात्मक होता है अतः ऐल्किल हैलाइड का कार्बन हैलोजन आबंध ध्रुवित हो जाता है।

ऐल्किल हैलाइडो के विरचन की विधियाँ :-

1. ऐल्कोहॉलो से

→ सांद्र हैलोजन अम्लो, फास्फोरस हैलाइड अथवा थायोनिल क्लोराइड के साथ अभिक्रिया से ऐल्कोहॉल का हाइड्रॉक्सिल समूह हैलोजन द्वारा प्रतिस्थापित हो जाता है।

$R-OH + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} R-Cl + H_2O$

$R-OH + NaBr + H_2SO_4 \longrightarrow R-Br + NaHSO_4 + H_2O$

$3R-OH + PX_3 \longrightarrow 3R-X + H_3PO_3 \quad (X = Cl, Br)$

$R-OH + PCl_5 \longrightarrow R-Cl + POCl_3 + HCl$

$R-OH \xrightarrow[X_2=Br_2, I_2]{\text{लाल } P/X_2} R-X$

$R-OH + SOCl_2 \longrightarrow R-Cl + SO_2 + HCl$

डार्जन अभिक्रिया

→ इनमे से थायोनिल क्लोराइड को प्राथमिकता दी जाती है क्योंकि इस अभिक्रिया मे ऐल्किल हैलाइड के साथ दो गैस बनती है।

→ ऐल्किल ब्रोमाइड के विरचन के लिये HBr (48%) के साथ लगातार उबाला जाता है।

→ 95% H_3PO_4 मे ऐल्कोहॉल को NaI और KI के साथ गरम करने पर R-I की अच्छी लब्धि होती है।

→ हैलोअम्लो के साथ क्रियाशीलता का क्रम (3° R-OH > 2° R-OH > 1° R-OH)

→ ऐरिल हैलाइड के विरचन के लिये उपरोक्त विधियाँ उपयुक्त नही हैं क्योंकि फिनॉल मे कार्बन-ऑक्सीजन आबंध मे आंशिक द्विआबंध के गुण आ जाते हैं।

2. हाइड्रोकार्बनों से

i) ऐल्केनो से मुक्त मूलक हैलोजनन द्वारा

→ ऐल्केनों के मुक्त मूलक क्लोरीनन अथवा ब्रोमीनन मे समावयवी मोनो तथा पालि हैलोऐल्केनों का जटिल मिश्रण प्राप्त होता है, जिसे शुद्ध यौगिको में पृथक करना कठिन होता है।

$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[\text{या ताप}]{Cl_2/\text{UV प्रकाश}} CH_3CH_2CH_2CH_2Cl + CH_3CH_2CH(Cl)CH_3$

ii) ऐल्कीनों से

क) हाइड्रोजन हैलाइड के योगज द्वारा

$>C=C< + HX \longrightarrow >\underset{H}{C}-\underset{X}{C}<$

→ मुख्य उत्पाद मार्कोनीकॉफ के नियमानुसार

$CH_3CH=CH_2 + HI \longrightarrow \underset{\text{(अल्प)}}{CH_3CH_2CH_2I} + \underset{\text{(मुख्य)}}{CH_3\overset{\overset{I}{|}}{C}HCH_3}$

ख) हैलोजन के संयोजन द्वारा • द्विबंध पहचान के लिये महत्व पूर्ण विधि है।

$CH_2=CH_2 + Br_2 \xrightarrow{CCl_4} BrCH_2-CH_2Br$ (सँनिधि - डाइब्रोमाइड)

3. हैलोजन विनिमय द्वारा

$R-X + NaI \xrightarrow[\text{ऐसीटोन}]{\text{शुष्क}} R-I + NaX$

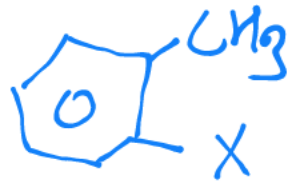
$X = Cl, Br$

→ फिंकेलस्टाइन अभिक्रिया
→ NaCl व NaBr अवक्षेपित हो जाते हैं, शुष्क ऐसीटोन में
→ S_N2 अभिक्रिया से उत्पाद बनता है।

$R-X + AgF \xrightarrow{\Delta} R-F + AgX$ → स्वार्ट्स अभिक्रिया

↳ धात्विक फ्लुओराइड (AgF, Hg_2F_2, CoF_2, SbF_3)

4. हैलोरेनों का विरचन

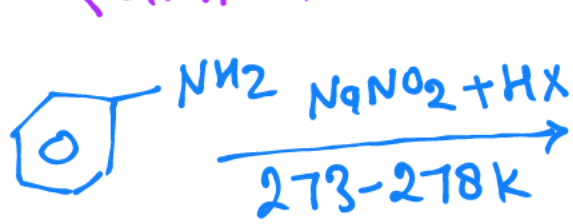
(i) + $X_2 \xrightarrow[\text{अँधेरा}]{Fe}$  +

o-हैलोटॉलूईन p-हैलोटॉलूईन

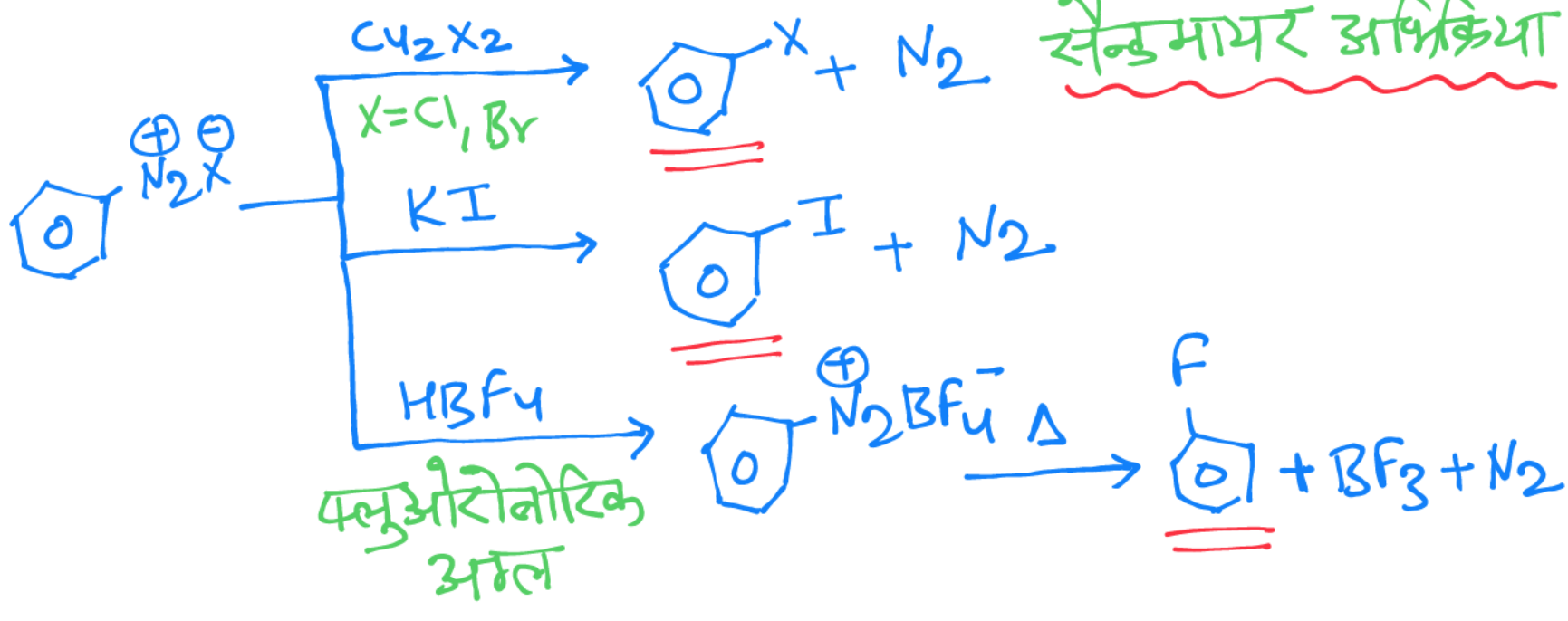
→ इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन अभिक्रिया

→ o/p समावयवों को आसानी से पृथक कर सकते हैं।
→ फ्लुओरीन युक्त यौगिक का विरचन इस विधि से नहीं करते हैं।

(ii) ऐमीनो से



बेंजीन डाइऐजोनियम हैलाइड



सैन्डमायर अभिक्रिया

CuX_2, X=Cl, Br

KI

HBF_4 → फ्लुओरोनोरिक अम्ल

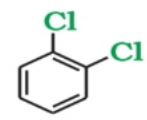
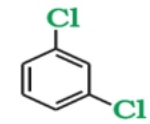
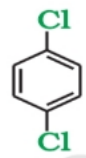
भौतिक गुण :-

- CH_3Cl, CH_3Br, C_2H_5Cl तथा कुछ क्लोरोफ्लुओरो मेथेन कमरे के ताप पर गैस है, उच्च सदस्य द्रव अथवा ठोस होते हैं।
- समतुल्य द्रव्यमान वाले हाइड्रोकार्बन से क्वथनांक अधिक होता है (ध्रुवीय यौगिक होने के कारण)
- समान ऐल्किल हैलाइडो के लिये के क्वथनांक

$$R-I > R-Br > R-Cl > R-F$$

(आकार तथा द्रव्यमान मे वृद्धि के कारण वाण्डरवाल्स बलों मे वृद्धि)

- समावयवी हैलोऐल्केनों मे शृंखलन बढ़ने के साथ क्वथनांक कम हो जाते है।
- समावयवी डाइहैलोबेंजीन मे क्वथनांक लगभग समान है

			
क्वथनांक/K	453	446	448
गलनांक/K	256	249	323

	$CH_3CH_2CH_2CH_2Br$	$CH_3CH_2\underset{Br}{C}HCH_3$	$H_3C-\overset{CH_3}{\underset{Br}{C}}-CH_3$
क्वथनांक/K	375	364	346

कुछ हैलोएल्केनों का घनत्व

यौगिक	घनत्व (g/mL)	यौगिक	घनत्व (g/mL)
$n-C_3H_7Cl$	0.89	CH_2Cl_2	1.336
$n-C_3H_7Br$	1.335	$CHCl_3$	1.489
$n-C_3H_7I$	1.747	CCl_4	1.595

- परमाणुओं की संख्या तथा हैलोजन परमाणु का द्रव्यमान बढ़ने से घनत्व बढ़ जाता है।
- हैलोऐल्केन जल मे अल्पविलेय व कार्बनिक विलायक मे अधिक विलेय होते है।

रासायनिक अभिक्रियाएँ :-

1. नाभिक रागी प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ - इस प्रकार की अभिक्रिया मे नाभिकरागी उस हैलोऐल्केन से अभिक्रिया करता है जिसमे हैलोजन परमाणु से आबंधित कार्बन परमाणु पर आंशिक धनावेश होता है।

$$Nu^{\ominus} + \underset{\backslash}{\overset{/}{>}}\overset{\delta+}{C}-\overset{\delta-}{X} \longrightarrow \underset{\backslash}{\overset{/}{>}}C-Nu^{\ominus} + X^{\ominus}$$

ऐल्किल हैलाइडों का नाभिकरागी प्रतिस्थापन (R-X)

$$R - X + Nu^- \rightarrow R - Nu + X^-$$

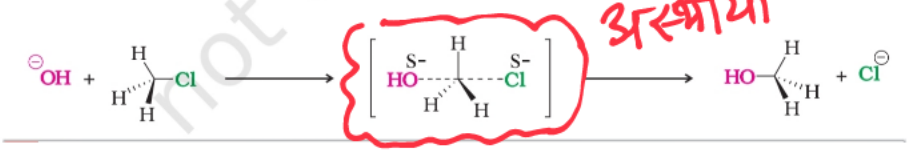
अभिकर्मक	नाभिकरागी (Nu^-)	प्रतिस्थापन उत्पाद R-Nu	मुख्य उत्पाद का वर्ग
NaOH (KOH)	HO^-	R–OH	ऐल्कोहॉल
H_2O	H_2O	R–OH	ऐल्कोहॉल
NaOR′	$R'O^-$	R–OR'	ईथर
NaI	I^-	R–I	ऐल्किल आयोडाइड
NH_3	$\ddot{N}H_3$	RNH_2	प्राथमिक ऐमीन
$R'NH_2$	$R'\ddot{N}H_2$	R.NHR'	द्वितीयक ऐमीन
R'R''NH	$R'R''\ddot{N}H$	RNR'R''	तृतीयक ऐमीन
KCN	$\bar{C}\equiv N:$	RCN	नाइट्राइल (सायनाइड)
AgCN	$Ag-C\equiv N:$	RNC (आइसोसायनाइड)	आइसोनाइट्राइल
KNO_2	$O=\ddot{N}-\ddot{\underset{..}{O}}$	R–O–N=O	ऐल्किल नाइट्राइट
$AgNO_2$	$Ag-\ddot{O}-N=O$	$R-NO_2$	नाइट्रोऐल्केन
R'COOAg	$R'COO^-$	R'COOR	एस्टर
$LiAlH_4$	H^-	RH	हाइड्रोकार्बन
$R'^- M^+$	R'^-	RR'	ऐल्केन

सायनाइड तथा नाइट्राइट जैसे समूहों में दो नाभिकरागी केंद्र होते हैं; इन्हें उभयदंती नाभिकरागी कहा जाता है।

द्विअणुक नाभिकरागी प्रतिस्थापन अभिक्रिया (SN2)

- एक पदीय अभिक्रिया, कोई मध्य वर्ती नहीं बनता है।
- द्वितीय कोटि बलगतिकी का अनुसरण करती है।

दर = $K[R-X][Nu^-]$

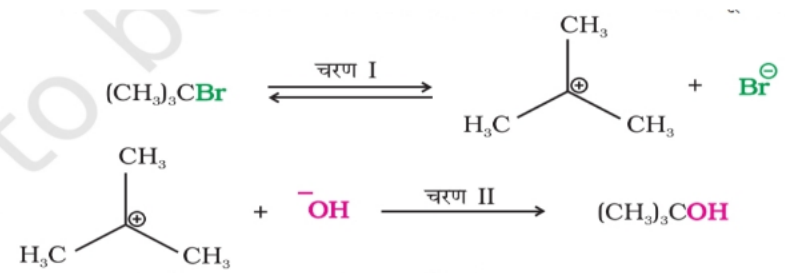


- S_N2 अभिक्रिया ध्रुवीय अप्रोटिक विलायक में अधिक तेजी से होती है। [DMSO, DMF, एसीटोन etc]
- संक्रमण अवस्था में कार्बन परमाणु एक साथ पाँच परमाणुओं से आबंधित रहता है। यह एक अस्थायी संरचना है।
- S_N2 अभिक्रिया में उत्पाद में कार्बन का विन्यास प्रतीप हो जाता है

एकाण्विक नाभिकरागी प्रतिस्थापन अभिक्रिया (SN1)

- दो पदीय अभिक्रिया
  प्रथम पद- कार्बधनायन का बनना
  द्वितीय पद- नाभिकरागी का आक्रमण
- प्रथम पद वेग निर्धारण करता है।
- प्रथम कोटि बलगतिकी का अनुसरण करती है।

दर = $K[R-X]$

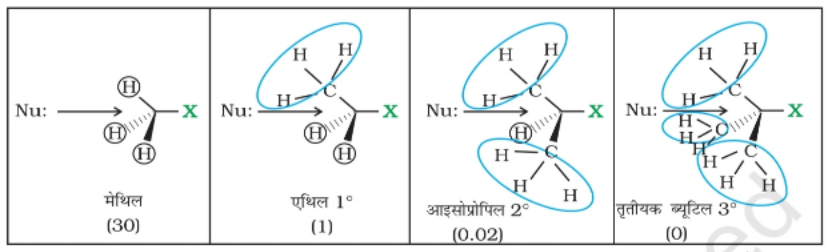


- S_N1 अभिक्रिया ध्रुवीय प्रोटिक विलायक में अधिक तेजी से होती है। [H_2O, ROH]
- S_N1 अभिक्रिया में नाभिकरागी समतल कार्बधनायन के ऊपर और नीचे दोनो दिशाओं से

⊙ S_N2 अभिक्रिया की दर

$\propto \frac{1}{\text{त्रिविम बाधा}}$ $\propto$ हैलोजन से जुड़े कार्बन पर घनावेश

$1° R-X > 2° R-X > 3° R-X$



S_N2 अभिक्रिया में त्रिविम प्रभाव, S_N2 अभिक्रिया के तुलनात्मक वेग कोष्ठक में दिए हैं।

$R-I > R-Br > R-Cl > R-F$

↳ अगर R = समान हो तब

⊙ S_N2 अभिक्रिया नहीं देते हैं -

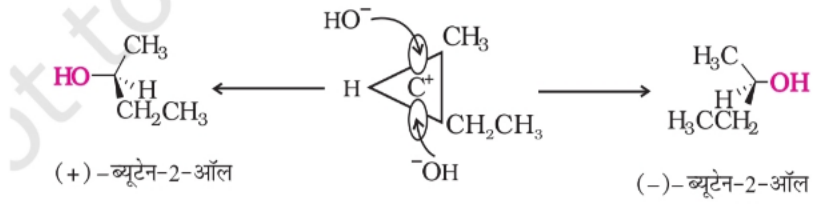
$CH_2=CH-X$, ,

गाइनिलिक हैलाइड

हेटिल हैलाइड

Bridge carbon

आक्रमण कर सकता है।



⊙ S_N1 अभिक्रिया में प्राप्त होने वाला उत्पाद रेसिमिक मिश्रण होता है।

⊙ S_N1 अभिक्रिया की दर

$\propto$ कार्बधनायन का स्थायित्व

$3° R-X > 2° R-X > 1° R-X$

$R-I > R-Br > R-Cl > R-F$

↳ अगर R = समान

⊙ S_N1 अभिक्रिया नहीं देते हैं

$CH_2=CH-X$, ,

---

2. धातुओं से अभिक्रिया :-

⊙ अधिकांश कार्बनिक क्लोराइड, ब्रोमाइड तथा आयोडाइड कुछ धातुओं के साथ अभिक्रिया करके कार्बन-धातु आबंधयुक्त यौगिक देते हैं।

$$CH_3CH_2Br + Mg \xrightarrow[\text{ईथर}]{\text{शुष्क}} CH_3CH_2MgBr$$ (ग्रीन्यार अभिकर्मक)

⊙ $\overset{\delta-}{R}\overset{\delta+}{Mg}\overset{\delta-}{X}$ } · R-Mg सहसंयोजक बंध होता है परंतु विद्युत धनी Mg के इलेक्ट्रान आकर्षित करने से अत्यधिक ध्रुवीय होता है।

⊙ RMgX अत्यधिक क्रियाशील होते हैं, किसी भी स्त्रोत से प्राप्त प्रोटॉन से अभिक्रिया करके हाइड्रोकार्बन देते हैं।

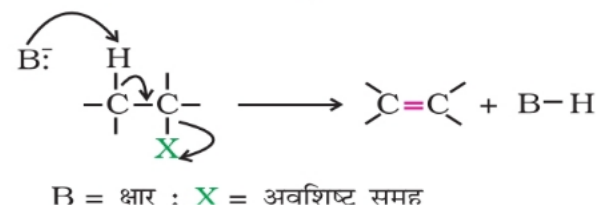
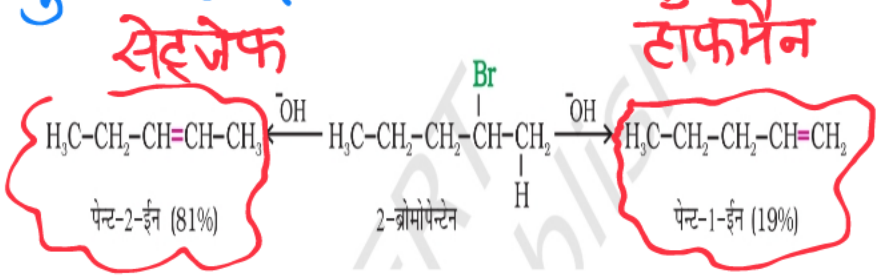
$$RMgX + H_2O \longrightarrow RH + Mg(OH)X$$

• वुर्ट्ज अभिक्रिया

$$2R\text{-}X + Na \xrightarrow[\text{ईथर}]{\text{शुष्क}} R\text{-}R + 2NaX$$

→ सममिति हाइड्रोकार्बन बनाने के लिये अच्छी अभिक्रिया।

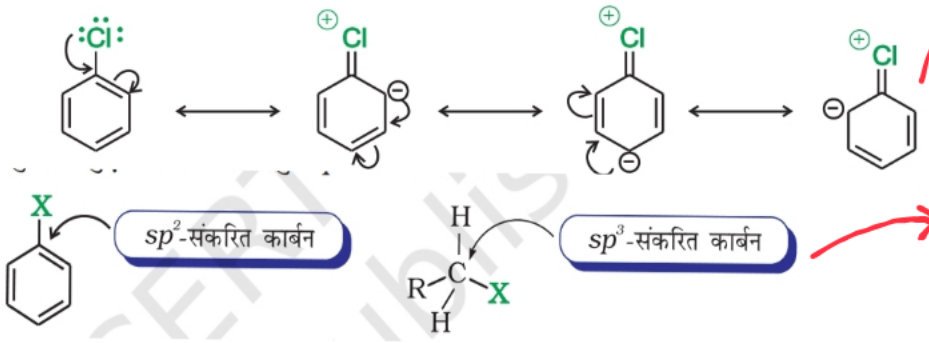
3. विलोपन अभिक्रिया :-

E1	E2
• यह द्विपदीय अभिक्रिया है, प्रथम पद- कार्बधनायन का बनना द्वितीय पद- एल्कीन का बनना	• इसको α-β विलोपन / 1,2 विलोपन भी कहते हैं। • यह एकल पदीय अभिक्रिया है, इसमें कोई मध्यवर्ती नहीं बनता है।
• दर = $K[R\text{-}X]$ प्रथम कोटि बलगतिकी का अनुसरण	 B = क्षार : X = अवशिष्ट समूह • दर = $K[R\text{-}X][\text{क्षार}]$ द्वितीय कोटि बलगतिकी का अनुसरण
• अभिक्रियाशीलता की दर ∝ एल्कीन का स्थायित्व ∝ अच्छा अवशिष्ट समूह	• अभिक्रियाशीलता की दर - ∝ स्थायित्व एल्कीन ∝ अच्छा अवशिष्ट समूह
• अभिकर्मक :- → H_2O / Δ → ROH / Δ	• अभिकर्मक :- → एल्कोहलिक KOH / Δ → $NaNH_2 / \Delta$ (सोडामाइड) → $(CH_3)_3C\text{-}O^{\ominus} / \Delta$
• विहाइड्रोजन के बाद सेट्जेफ मुख्य उत्पाद बनता है।  सेट्जेफ — हॉफमैन $H_3C\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_3$ ← $H_3C\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH(Br)\text{-}CH_2$ → $H_3C\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2$ पेन्ट-2-ईन (81%) — 2-ब्रोमोपेन्टेन — पेन्ट-1-ईन (19%)	• विहाइड्रोजन के फलस्वरूप वह एल्कीन समूह मुख्य रूप से निर्मित होता है जिसमें द्विक आबंधी कार्बन परमाणुओं पर एल्किल समूहों की संख्या अधिक होती है। (सेट्जेफ उत्पाद)
• कमजोर अवशिष्ट समूह और भारी क्षार की उपस्थिति मे हॉफमैन मुख्य उत्पाद बनता है।	

हैलोएरीनो की अभिक्रिया :-

1. नाभिकरागी प्रतिस्थापन

→ एरिल हैलाइड नाभिकरागी प्रतिस्थापन अभिक्रिया के प्रति कम क्रियाशील होते है।

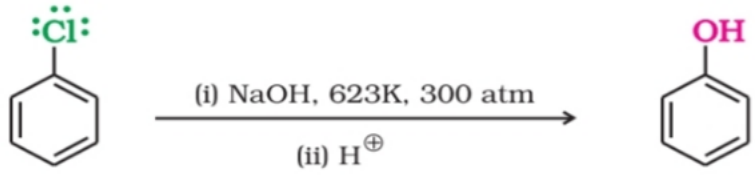


- अनुनाद के कारण C–Cl आबंध मे आंशिक द्विबंध के गुण आ जाते है।
- C–X आबंध मे कार्बन परमाणु के संकरण का अंतर

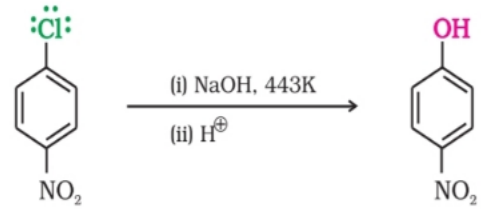
① फेनिल धनायन का अस्थायित्व

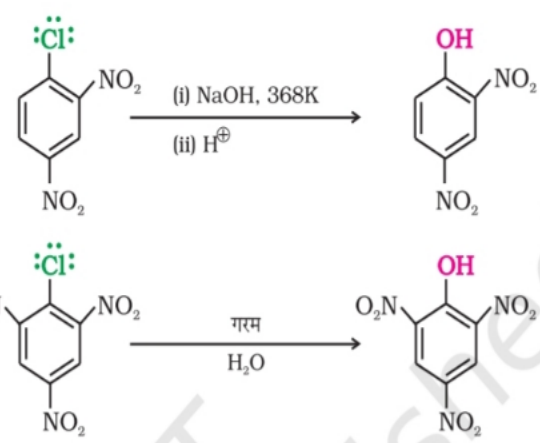
② π- बंध उपस्थिति होने के कारण संभावित प्रतिकर्षण

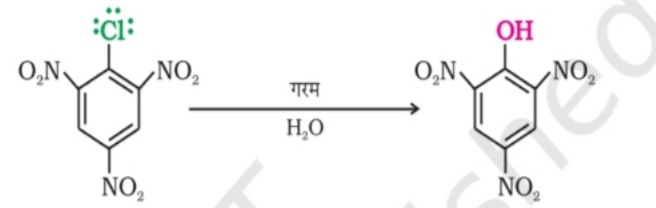
OH समूह के द्वारा प्रतिस्थापन



आर्थो-तथा पैरा-स्थिति पर इलेक्ट्रॉन-अपनयक समूह ($-NO_2$) उपस्थित होने पर हैलोऐरीन की क्रियाशीलता बढ़ जाती है।

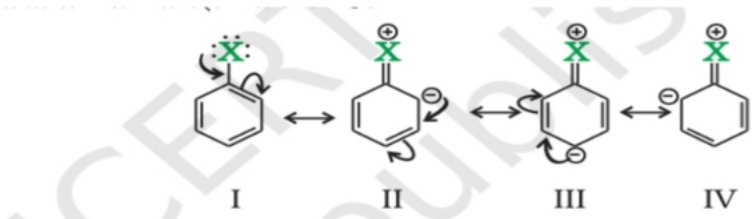


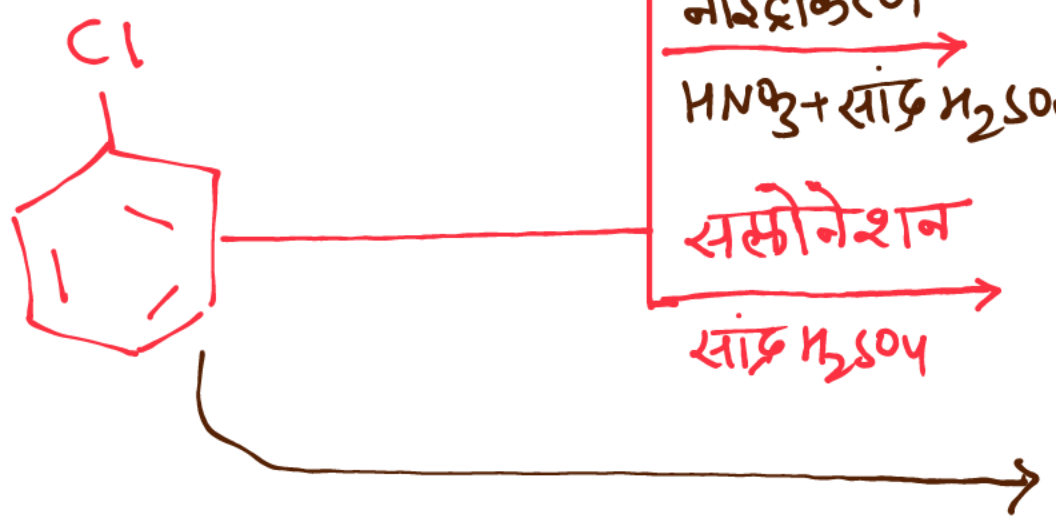




2. इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन अभिक्रिया

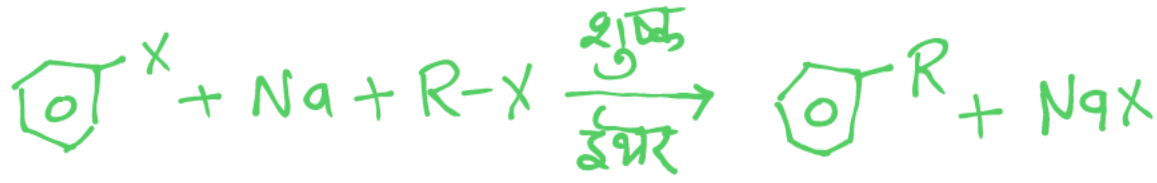
→ हैलोजन परमाणु के आंशिक निष्क्रिय होते हुये भी इसका O- तथा P- निर्देशकारी प्रभाव होता है।





3. धातुओ के साथ अभिक्रिया :-

→ वुर्ट्ज-फिटिग अभिक्रिया



→ फिटिग अभिक्रिया